

学校编码: 10384

分类号 ____ 密级 ____

学号: 20520111151574

UDC ____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

硅杂金属芳香化合物的理论研究: 硅杂金属
苯和硅杂金属苯炔

Theoretical Study on Metallasilaaromatics:
Metallasilabenzenes and Metallasilabenzynes

黄莹

| | |
|----------|------------|
| 指导教师姓名: | 朱军 副教授 |
| 专 业 名 称: | 物 理 化 学 |
| 论文提交日期: | 2014 年 5 月 |
| 论文答辩日期: | 2014 年 5 月 |
| 学位授予日期: | 2014 年 月 |

答辩委员会主席: ____

评 阅 人: ____

2014 年 5 月

硅杂金属芳香化合物的理论研究：硅杂金属苯和硅杂金属苯炔

黄莹

指导教师

朱军

副教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

☐ 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

☐ 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 中文摘要..... | I |
| 英文摘要..... | II |
| | |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 过渡金属杂芳香化合物简介..... | 1 |
| 1.1.1 金属苯..... | 1 |
| 1.1.2 金属苯炔..... | 4 |
| 1.1.3 金属苯和金属苯炔芳香性的理论研究..... | 6 |
| 1.1.3.1 金属苯芳香性的理论研究..... | 7 |
| 1.1.3.2 金属苯炔芳香性的理论研究..... | 9 |
| 1.2 含过渡金属-硅多重键化合物简介..... | 10 |
| 1.2.1 含金属-硅双键化合物..... | 10 |
| 1.2.2 含金属-硅三键化合物..... | 13 |
| 1.3 本论文的选题依据和研究内容..... | 15 |
| 参考文献..... | 17 |
| | |
| 第二章 硅杂金属苯上 1,2-迁移反应的理论研究..... | 27 |
| 2.1 前言..... | 27 |
| 2.2 计算方法..... | 28 |
| 2.3 结果和讨论..... | 29 |
| 2.3.1 1,2-氯迁移反应..... | 29 |
| 2.3.2 配体对1,2-氯迁移反应的影响..... | 30 |
| 2.3.3 1,2-氯迁移反应在动力学上的表现..... | 31 |
| 2.3.4 芳香性对1,2-氯迁移反应的影响..... | 33 |
| 2.3.5 硅杂金属苯上其他1,2-迁移反应..... | 34 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 2.4 结论..... | 36 |
| 参考文献..... | 37 |
| | |
| 第三章 理论研究硅杂金属苯炔的稳定性..... | 43 |
| 3.1 前言..... | 43 |
| 3.2 计算方法..... | 44 |
| 3.3 结果和讨论..... | 44 |
| 3.3.1 金属钡-硅三键的性质..... | 44 |
| 3.3.2 硅杂钡苯炔的电子结构及其芳香性..... | 46 |
| 3.3.3 取代基对硅杂钡苯炔稳定性的影响..... | 50 |
| 3.3.4 配体对硅杂钡苯炔稳定性的影响..... | 51 |
| 3.3.5 路易斯碱对硅杂钡苯炔稳定性的影响..... | 52 |
| 3.4 结论..... | 55 |
| 参考文献..... | 56 |
| | |
| 第四章 理论研究硅杂金属苯炔的迁移插入反应..... | 63 |
| 4.1 前言..... | 63 |
| 4.2 计算方法..... | 64 |
| 4.3 结果和讨论..... | 64 |
| 4.3.1 不同金属杂芳香体系的迁移插入反应..... | 64 |
| 4.3.2 取代基对硅杂钡苯炔迁移插入反应的影响..... | 66 |
| 4.3.3 配体对硅杂钡苯炔迁移插入反应的影响..... | 67 |
| 4.3.4 路易斯碱对硅杂钡苯炔迁移插入反应的影响..... | 70 |
| 4.4 结论..... | 70 |
| 参考文献..... | 71 |
| | |
| 第五章 论文的创新性和展望..... | 75 |
| 5.1 论文的创新性..... | 75 |
| 5.2 工作展望..... | 75 |

| | |
|-------------|----|
| 论文发表情况..... | 77 |
| 致谢..... | 78 |

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| | |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Properties of Transition Metal-Containing Metallaaromatics | 1 |
| 1.1.1 Metallabenzenes..... | 1 |
| 1.1.2 Metallabenzynes..... | 4 |
| 1.1.3 Theoretical Study on the Aromaticity of Metallabenzenes and Metallabenzynes..... | 6 |
| 1.1.3.1 Theoretical Study on the Aromaticity of Metallabenzenes..... | 7 |
| 1.1.3.2 Theoretical Study on the Aromaticity of Metallabenzynes..... | 9 |
| 1.2 Properties of Complexes Containing a Transition Metal-silicon Multiple Bond | 10 |
| 1.2.1 Complexes Containing a Transition Metal-silicon Double Bond..... | 10 |
| 1.2.2 Complexes Containing a Transition Metal-silicon Triple Bond..... | 13 |
| 1.3 Motivations and Objectives of this Dissertation | 15 |
| References | 17 |
| | |
| Chapter 2 Theoretical Study on 1,2-Migration of Metallasilabenzene | |
| 2.1 Introduction | 27 |
| 2.2 Computational Method | 28 |
| 2.3 Results and Discussion | 29 |
| 2.3.1 Thermodynamic aspect of 1,2-Chloride Migration..... | 29 |
| 2.3.2 Effect of Ligands on the 1,2-Chloride Migration in Metallasilabenzene. . . | 30 |
| 2.3.3 Kinetics of the 1,2-Chloride Migration..... | 31 |
| 2.3.4 Effect of Aromaticity on 1,2-Chloride Migration..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.5 Other 1, 2-Migration on Metallasilabenzenes. | 34 |
| 2.4 Conclusions. | 36 |
| References. | 37 |

Chapter 3 Theoretical Study on the Stability of Osmasilabenzyne

| | |
|---|-----------|
| 3.1 Introduction. | 43 |
| 3.2 Computational Method. | 44 |
| 2.3 Results and Discussion. | 44 |
| 3.3.1 Osmium–Silicon Triple Bond. | 44 |
| 3.3.2 Geometric, Electronic Structure and Aromaticity of Osmasilabenzyne. ... | 46 |
| 3.3.3 Substituent Effects on the Stabilization for Osmasilabenzyne. | 50 |
| 3.3.4 Ligand Effects on the Stabilization for Osmasilabenzyne. | 51 |
| 3.3.5 Lewis Base Effect on the Stabilization for Osmasilabenzyne. | 52 |
| 3.4 Conclusions. | 55 |
| References. | 56 |

Chapter 4 Theoretical Study on the Migratory Insertion of Metallasilabenzyne

| | |
|---|-----------|
| 4.1 Introduction. | 63 |
| 4.2 Computational Method. | 64 |
| 4.3 Results and Discussion. | 64 |
| 4.3.1 The Conversion of Three Kinds of Metallaaromatics. | 64 |
| 4.3.2 Substituent Effects on the Migratory Insertion of Osmasilabenzyne. | 66 |
| 4.3.3 Ligand Effects on the Migratory Insertion of Osmasilabenzyne. | 67 |
| 4.3.4 Lewis Base Effects on the Migratory Insertion of Osmasilabenzyne. | 70 |
| 4.4 Conclusions. | 70 |
| References. | 71 |

| | |
|---|----|
| Chapter 5 Innovation and Future Work | 75 |
| 5.1 Innovations | 75 |
| 5.2 Future Work | 75 |
| List of Publications | 77 |
| Acknowledgements | 78 |

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

1865 年, Kekulé 引入了“芳香性”概念来描述苯。此后, 芳香性便成为化学界一个经久不衰的热点话题。1979 年, Thorn 和 Hoffmann 运用 Hückel 规则理论预测了三类金属苯, 1982 年, 金属钷苯的合成使芳香性的概念成功地拓展到过渡金属体系。至今, 尽管有关“金属苯”的研究取得了较大进展, 但相应的其他主族元素杂金属苯体系(所谓“双杂”体系)却较少, 仅有少数几例的“金属吡啶”, “金属吡啶盐”、“金属吡喃鎓”、“金属呋喃”、“金属吡咯”、“金属苯并呋喃”, “金属苯并噻唑”以及“硫杂金属苯”被合成和表征。而含硅的金属苯和金属苯炔更是未见报道。本论文主要以后过渡金属的硅杂金属苯和硅杂金属苯炔为研究对象, 用理论计算的方法探讨它们的芳香性、稳定性及反应性预测。本工作有望为合成化学家制备这类化合物提供一些指导。本论文的具体研究结果如下:

1. 运用密度泛函理论(DFT)研究了硅杂金属苯(包括金属 Os、Ru、Rh、Ir)的 1,2-迁移反应。理论研究表明, 在热力学上和动力学上, 硅杂金属苯比金属苯都更容易发生 1,2-氯迁移反应, 并且 1,2-甲基迁移和 1,2-氢迁移在硅杂金属苯体系中都是可行的。值得注意的是, π 给电子配体会稳定硅杂金属苯。另外, 和金属苯类似, 第三过渡周期的金属芳香化合物比第二周期的金属芳香体系要稳定。

2. 运用DFT计算系统地研究了硅杂钷苯炔的芳香性和稳定性。计算结果表明, 硅杂钷苯炔比苯炔、钷苯炔具有较小的环张力。但是硅杂钷苯炔的芳香性和稳定性比钷苯炔要弱。有趣的是, 吸电子取代基可以削弱HOMO轨道的反键作用, 从而增强硅杂金属苯炔的稳定性。另外, π 给电子配体 (Cl、Cp⁻和Ph)能有效稳定硅杂钷苯炔。其中, Cp⁻和Ph基配体能使硅杂钷苯炔的HOMO轨道由反键轨道转变为成键轨道。同时, 路易斯碱也能显著加强硅杂金属苯炔的稳定性。

3. 我们运用DFT计算研究了硅杂金属苯炔到金属硅烯的迁移插入反应。计算发现过渡金属-硅不饱和键的极化现象和硅杂金属苯炔较弱的芳香性导致硅杂钷苯炔容易发生该迁移插入反应。值得一提的是, π 给电子Cp⁻和Ph基配体, 硅碎片上引入路易斯碱都能使该迁移插入反应在热力学上发生逆转。

关键词: 硅杂金属苯; 硅杂金属苯炔; 芳香性; 反应机理; 结构和成键

Abstract

Aromaticity, one of the fascinating topics in chemistry, has attracted considerable attention since Kekulé proposed the structure of benzene in 1865. In 1979, Thorn and Hoffmann suggested three classes of metallabenzenes as viable synthetic targets. Three years later, the first metallabenzene was isolated and structurally characterized by Roper et al. Since then, metallabenzenes have attracted increasing interest from both synthetic and theoretical chemists in terms of their aromaticities, syntheses and unusual reactivities. In contrast, the main group heteroatom-containing metallaaromatics are much less developed. The known examples are limited to metallapyrylium, metallathiabenzene, metallapyridine, and metallapyridiniums. However, metallasilabenzene or metallasilabenzynes has never been reported. Here we report the aromaticity and reactivities of these metallasilaaaromatics by density functional theory calculations. The main results are summarized as follows:

1. Density functional theory (DFT) was used to investigate the 1,2-migration on metallasilabenzenes. The results suggest that the chloride migration of metallabenzenes is unfavorable due to the loss of aromaticity in the nonaromatic analogues. On the contrary, such a migration in metallasilabenzenes is favorable due to the reluctance of silicon to participate in π bonding. The migration of hydride and methyl group from the metal center to the silicon atom in metallasilabenznes is computed to be also feasible, indicating that the aromaticity in metallasilabenzenes is weak. In addition, the π donor ligand and the third row transition metal can stabilize metallasilabenzenes.

2. DFT calculations have been performed to examine the stability of osmasilabenzynes. The ring strain was estimated to be almost negligible. Due to the reluctance of the silicon to participate in π bonding, the aromaticity of osmasilabenzynes is weaker than that of osmabenzynes. An antibonding interaction between the metal and metal-bonded carbon and silicon in the HOMO of osmasilabenzynes is identified. Thus EWGs on the metallacycle can stabilize it. Because the $\text{Os}\equiv\text{Si}$ bond in osmasilabenzynes is highly polarized, a Lewis base can

also stabilize it by coordinating to the silicon atom.

3. DFT calculations have been carried out to investigate the migratory insertion of osmasilabenzynes. The results indicate such an insertion in osmasilabenzynes becomes easier than that in osmabenzynes, possibly due to the polarization of metal-silicon multiple bonds and reduced aromaticity. In addition, osmasilabenzynes could be stabilized by π -donor ligands (Cp^- or Ph) or a Lewis base coordinating to the silicon atom. Thus, the conversion from osmasilabenzynes to silylene complex under these conditions becomes thermodynamically unfavorable.

Keywords: Metallasilabenzene; Metallasilabenzynes; Aromaticity; Reaction Mechanisms; Structure and Bonding

第一章 绪论

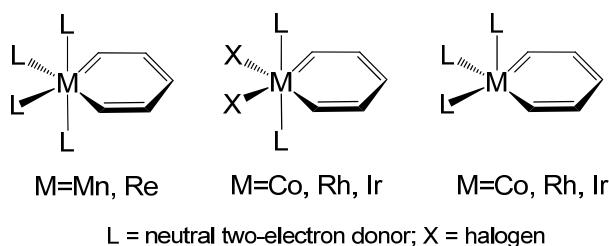
1.1 过渡金属杂芳香化合物简介

1825 年 Faraday 发现了苯^[1]。自从 1865 年 Kekulé 引入“芳香性”概念来描述苯的化学性质^[2, 3]，芳香性便成为了化学界一个经久不衰的热点话题。随后，“芳香性”被大量应用于解释和预测芳香族化合物的化学与物理性质。至今，大量的芳香族化合物已被报道，其中，1953 年 Rroberts^[4-6]通过 ^{14}C 标记实验证实了苯炔的存在。此外，含 O^+ 、 S^+ 、 N 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Se^+ 、 Te^+ 、 SiR 、 SnR 、 BR^- 和 GaR^- 等主族元素的六元杂环芳香化合物也被合成与报道，并且都被证实具有“芳香性”（即低化学反应性、 π 电子离域以及抗磁环电流等性质）^[7]。但是，杂原子为过渡金属的“芳杂环”，即“金属杂芳香体系”的研究远不及传统芳香化学。相比主族元素，过渡金属具有价态多、种类多、多种配位形式等特点。而 2010 年 Science 杂志上的一篇报道更是将芳香性概念扩展到了第六周期碳族元素铅^[8]，使得“金属杂芳香化合物”分子设计的空间比纯有机芳烃体系更为广阔，金属杂芳香化学作为基础有机化学和无机化学一个新的交叉学科已引起了广泛的关注^[9-17]。

1.1.1 金属苯

金属苯，是含配体的过渡金属(ML_n)取代苯环上一个 CH 基团而形成的金属杂环己三烯。1979 年，Thorn 和 Hoffmann^[18]运用 Hückel 规则理论预测了三类金属苯，他们推测 Scheme 1.1 中所示的金属杂环（ L 为含孤对电子的中性配体， X 为卤素）含有离域键且应显示一定的芳香性。他们认为环上的 4 个 π 电子来源于碳骨架上的 p 轨道，另外 2 个 π 电子来源于金属的 d_{xz} 轨道。因此，该类结构与 Hückel“芳香性”定义相符合，具有芳香性。

Scheme 1.1

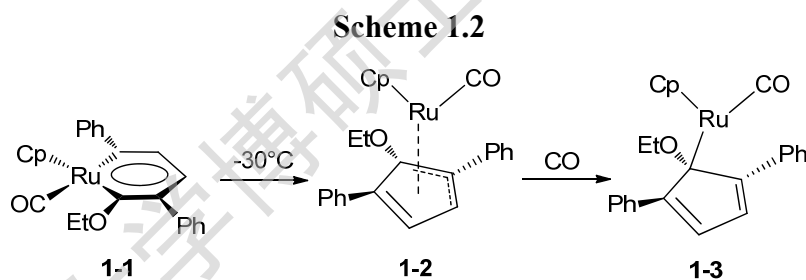


Roper等在1982年成功合成出了首例稳定的金属苯^[19]，此后，金属苯迅速引

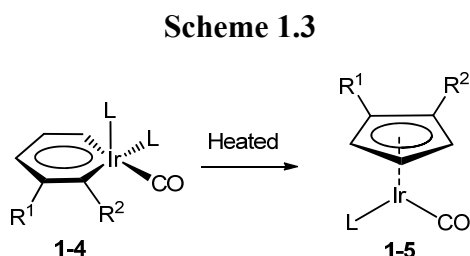
起化学家们的兴趣，大量金属苯都相继被合成出来。2000年，Roper研究小组报道了金属苯的首例亲电芳香取代(S_EAr)反应^[20]，金属苯的芳香性被业界广泛接受。到目前为止，已有多篇综述性论文总结了金属苯相关领域的研究进展^[9-17]。

与此同时，金属苯的反应性也备受关注。除了与传统芳烃的一些相似性质，例如芳香性、芳香亲电取代反应^[20-23]、芳香亲核取代反应^[24-26]、与过渡金属的 η^6 -配位反应^[10, 27-29]。还具有一些有别于传统芳烃的性质，比如亲核加成反应^[24, 30-33]、环加成反应^[28, 29, 34]、形成环戊二烯衍生物的反应。其中，形成环戊二烯衍生物是典型的自身异构化反应。下面对该反应做详细介绍。

由于金属-碳键的存在，金属杂芳香体系也会发生有别于传统芳烃的一些反应，例如基于金属碳键的独特反应。金属苯中有两个金属碳键，该金属碳键具有部分卡宾性质，因此可以发生卡宾迁移插入反应，重排为较稳定的环戊二烯衍生物。部分环戊二烯衍生物可作为配体进一步与过渡金属络合发生消除形成环戊二烯负离子。下面是几个例子。



Yang 等^[35]1995 年报道的钌苯 **1-1** 能在 -78°C 稳定存在，而当温度升高至 -30°C 时，该体系就会发生卡宾迁移重排，生成配合物 **1-2**，进一步得到化合物 **1-3**。



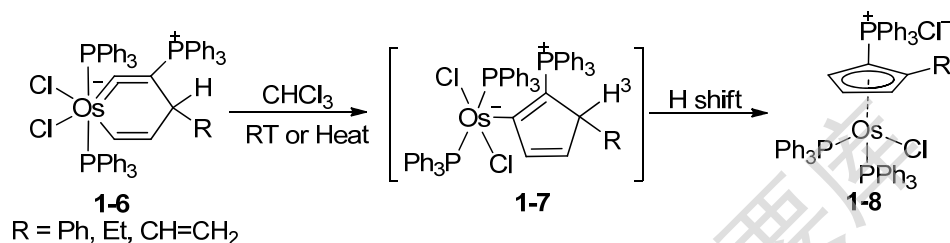
Haley 等^[36-38]报道了铱苯 **1-4** 加热条件下会发生卡宾迁移插入反应生成稳定的 Cp 配合物 **1-5**(Scheme 1.3)。

Wright 等^[39]在 2010 年也报道了一系列铱苯在加热条件下都可以发生与上述

类似的卡宾迁移插入反应，生成稳定的 Cp 配合物。

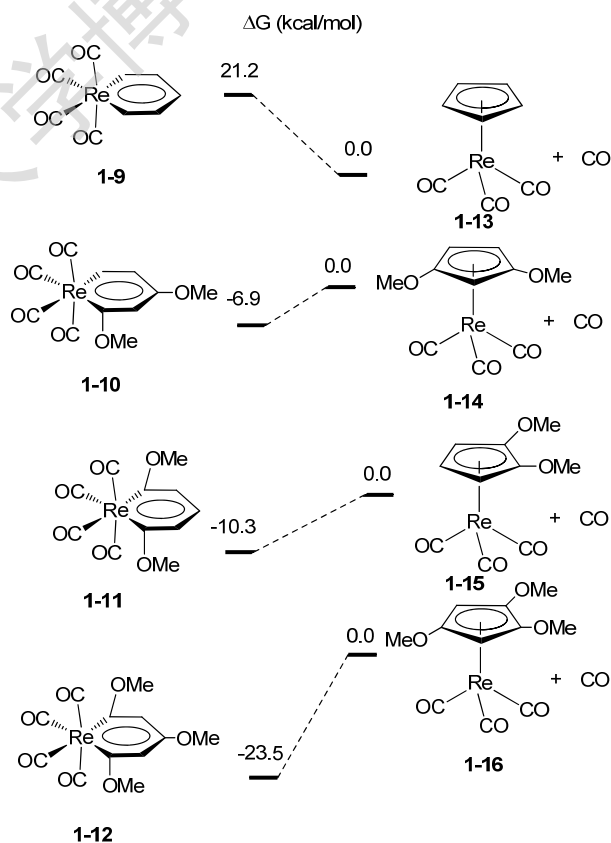
2011 年，厦门大学夏海平课题组报道了异金属苯 **1-6** 可发生卡宾迁移插入反应，反应经中间体 **1-7**，再发生氢迁移生成 Cp 配合物 **1-8**^[40]。

Scheme 1.4



同时，卡宾迁移插入反应也引起了理论化学家们的密切关注。2003 年 Iron 等报道了对金属苯的卡宾迁移插入反应的理论研究^[41]。计算发现，大多数金属苯在一定条件下都能发生该迁移插入反应。并且，第一、二过渡系的金属苯比第三过渡系的金属苯更容易发生该反应。

Scheme 1.5



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库